УДК 537.226

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

А.В. Малышев, В.В. Пешев*, А.П. Суржиков

Томский политехнический университет
*Юргинский технологический институт при ТПУ
E-mail: malyshev@tpu.ru

Впервые показано, что поликристаллический литий-титановый феррит обладает сегнетоэлектрическими свойствами, выражающимися как в наблюдении "аномалий" диэлектрических характеристик, свойственных сегнетоэлектрикам, так и свойствами, напрямую индицирующими рассматриваемый материал как сегнетоэлектрический – получением петель гистерезиса и регистрацией импульсов тока переполяризации (импульсов Баркгаузена).

Ферритовые керамики литиевой группы являются материалами с хорошо изученными ферримагнитными свойствами [1–3]. Между тем, при использовании таких ферритов в области СВЧ возникает необходимость учета их диэлектрических свойств ввиду их тесной взаимосвязи с магнитными свойствами. Так, релаксационные процессы влияют на такие важнейшие для технического применения свойства ферритов, как частотная дисперсия начальной магнитной проницаемости, стабильность ее во времени, ширину полосы резонансного поглощения, упругое последствие и др. Особенно сильно такое влияние проявляется у ферритов с низкими значениями удельного сопротивления и, соответственно, высокой диэлектрической проницаемостью.

Необходимость учета диэлектрических свойств при использовании ферримагнетиков в радиочастотном диапазоне также обусловлена тем обстоятельством, что по мере увеличения рабочей частоты все труднее пространственно различать магнитное и электрическое поля, и наряду с намагничиванием происходит и электрическая поляризация диэлектрика.

Известно, что удельная проводимость, комплексная диэлектрическая проницаемость существенно влияют на распространение электромагнитных волн в ферритах и, следовательно, определяют функциональные свойства приборов, изготовленных на основе этих материалов.

Магнитоупорядоченные диэлектрики типа оксидных шпинелей являются интересными объектами изучения свойственных им взаимосвязей магнитной и электрической подсистем. При определенных условиях здесь возможно появление сегнетомагнитного состояния, т.е. возникновение спонтанной электрической поляризации и ферримагнитного упорядочения магнитных моментов, открывающего принципиально новые области практических приложений [4].

С точки зрения сегнетоэлектриков технически перспективными материалами были бы такие, которые одновременно обладали бы сегнетоэлектрическими и ферримагнитными свойствами, и, в частности, материалы, связь между этими свойствами у которых была бы значительна. Существование таких веществ, так называемых сегнетомагнетиков, было предсказано Г.А. Смоленским и др. [5].

До настоящего время найдено немного (около 70) соединений, относящихся к классу сегнетомагнетиков, это, например, поликристаллический феррит висмута $BiFeO_3$ и некоторые кристаллы со структурой перовскита. Сегнетомагнетикам присущ ряд новых технически ценных свойств, например магнитоэлектрический эффект, которые могут явиться хорошей основой для разработки электроники нового поколения [6].

В наших работах [7, 8] было показано, что литий-титановая ферритовая керамика состава $Li_{0,649}Fe_{1,598}Ti_{0,5}Zn_{0,2}Mn_{0,051}O_4$ обладает, возможно, и сегнетоэлектрическими свойствами. Изучались температурные и частотные зависимости действительной ε' и мнимой частей ε'' комплексной диэлектрической проницаемости полученные мостовыми измерениями (измерители иммитанса Е7–14, Е7–12, LCR–819) для образцов в форме плоских дисков диаметром 13 мм и толщиной 240 мкм, с напыленными в вакууме серебряными контактами диаметром 5 мм. Технология приготовления образцов описана в [8].

Нагрев образца осуществлялся встроенным в основание измерительной ячейки спиральным нагревателем, ток нагрузки в котором задавался с источника постоянного тока с терморегулятором ТП-403 "ВАРТА" (ΔT=±1 °С). Температура образца контролировалась дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой.

Предлогом для выдвижения гипотезы о сегнетоэлектрических свойствах керамики послужил ряд обнаруженных в этих работах "аномалий" диэлектрических характеристик:

1) Уровень насыщения ε_s температурной зависимости ε' для различных частот ω измерительного сигнала различен. Однако, для классических диэлектриков и поликристаллических ферритов, в зависимостях $\varepsilon'(T)$, равно как и в $\varepsilon'(\omega)$, подчиняющихся модели Дебая или Вагнера-Купса, это значение – константа при различных частотах тест-сигнала для $\varepsilon'(T)$ и, аналогично, при различных температурах для $\varepsilon'(\omega)$. Модель межслоевой поляризации также не подходит для описания экспериментальных результатов, т.к. по ней было получено значение энергии активации электропереноса на переменном токе

$E_{a\sigma}$=0,7 эВ гораздо большее, нежели значение энергии активации релаксационного процесса E_a=0,37 эВ. Невозможно математически описать полученные экспериментальные зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, также и $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ в рамках указанных моделей.

2) Для зависимости $\varepsilon'(T)$ характерен диэлектрический гистерезис, возрастающий с уменьшением частоты и с увеличением амплитуды измерительного тест-сигнала U_{test}.

3) При измерении на U_{test}=2,8 В с частотой тест-сигнала 100 Гц зависимости $\varepsilon'(T)$ в районе T=300 °С наблюдается резкое падение значений ε' (магнитная $T_{Кюри}$ для этого материала составляет 300 °С).

4) Найденное большое значение ε_∞=21 (из измерения емкости образца на низкотемпературном пределе T=77 К) не может, согласно современным представлениям, рассматриваться лишь как результат упругих видов поляризации, а обусловлено, вероятно, вкладом в поляризацию в результате сегнетоэлектрического механизма упорядочения ионов в кристаллической фазе керамики [8].

5) Значения полной проводимости G практически частотнонезависимы во всем измерительном интервале температур (из этого также следует неприменимость модели Вагнера-Купса, т.к. соответствующая ей электрическая эквивалентная схема образца – параллельно соединенные емкость и сопротивление обладает частотно-зависимой G).

6) При измерении $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ с постоянным электрическим полем смещения величиной E_p>10 В/см наблюдаются резкие скачки значений ε' и ε'' при T>190 °С.

Исходя из перечисленных выше результатов, была выдвинута гипотеза о возможном сегнетоэлектрическом характере диэлектрических свойств исследуемой керамики в результате индуцирования электрическим полем сегнетоэлектрических доменов.

Очевидно, что при приложении переменного поля с большой напряженностью и низкой частотой в определенные промежутки времени (полупериод U_{test}), может достигаться достаточно высокая концентрация диполей, ориентированных в одном направлении. Взаимодействие между диполями в эти интервалы времени может привести к появлению особенностей поляризации, связанных с коллективным характером переориентации диполей, и, возможно, к образованию электрических доменов.

Из теории сегнетоэлектричества [9] известно, что при большой концентрации параллельно ориентированных электрических диполей возможно спонтанное образование электрических доменов. Из этого мы предполагаем, что в ферритах с большой концентрацией ионов Fe^{2+}, электрическое поле может индуцировать образование доменов в результате взаимодействия между собой диполей, ориентированных в направлении поля. Если рассматривать процесс поляризации ферритов в результате процесса перезарядки пар кристаллообразующих ионов $Fe^{2+}+Me^{3+}\leftrightarrow Fe^{3+}+Me^{2+}$, то можно объяснить большие значения ε' в ферритах высокой концентрацией компонентов таких пар. Если при этом возможно образование сегнетоэлектрических доменов, то поляризация будет сопровождаться некоторыми свойствами, присущими сегнетоэлектрикам. Так, например, от частоты измерительного поля будет зависеть уровень насыщения $\varepsilon'(T)$, т.к. на разных частотах различным будет количество диполей, принимающих участие в поляризации. Что и наблюдалось в наших измерениях (первая "аномалия" диэлектрических характеристик).

Действительно, в литературе [10–13] указывается на наличие сегнетоэлектрических свойств у некоторых поликристаллических ферритов.

Для достоверного индицирования сегнетоэлектрических свойств исследуемого феррита были поставлены эксперименты по выявлению нелинейности и гистерезиса величины поляризации P, а также обнаружению импульсов тока переполяризации (импульсов Баркгаузена), которые относятся к основным, определяющим характеристикам сегнетоэлектрических материалов [9, 14].

Известно, что для сегнетоэлектриков, нелинейность ε и P проявляется также при измерениях в достаточно малом электрическом поле при наличии дополнительного смещающего напряжения.

Полевая зависимость величины поляризации $P=f(E_p)$

Представляется очевидным изучить влияние величины постоянного поля смещения E_p на измеряемую диэлектрическую проницаемость (или емкость) образцов феррита. Исследования, посвященные анализу физической природы диэлектрической нелинейности в сегнетоэлектрических материалах, основаны на измерениях "квазистатических" вольтемкостных характеристик сегнетоэлектрических конденсаторных структур при медленно изменяющемся напряжении смещения. При этом емкость структур определяется при помощи переменного измерительного напряжения с относительно высокой частотой, создающего электрическое поле малой напряженности, в то время как управляющее напряжение соответствует значительно более сильному полю.

В итоге, были получены зависимости $\varepsilon'(E_p)$ и $\varepsilon''(E_p)$ при различных температурах: 25, 125, 150, 160, 180, 190, 200, 210, 245 °С. Измерения проводились на частоте 10 кГц с амплитудой тест-сигнала 2,8 В (измеритель иммитанса Е7–14) при варьировании смещающего постоянного напряжения, а также при смене его полярности.

Непосредственно измерялись значения емкости C образца феррита в зависимости от величины поля E_p при различных температурах. Графическим интегрированием полученных зависимостей $C(E_p)$ и расчетом были получены зависимости величины поляризации $P(E_p)$ при соответствующих температурах (рис. 1).

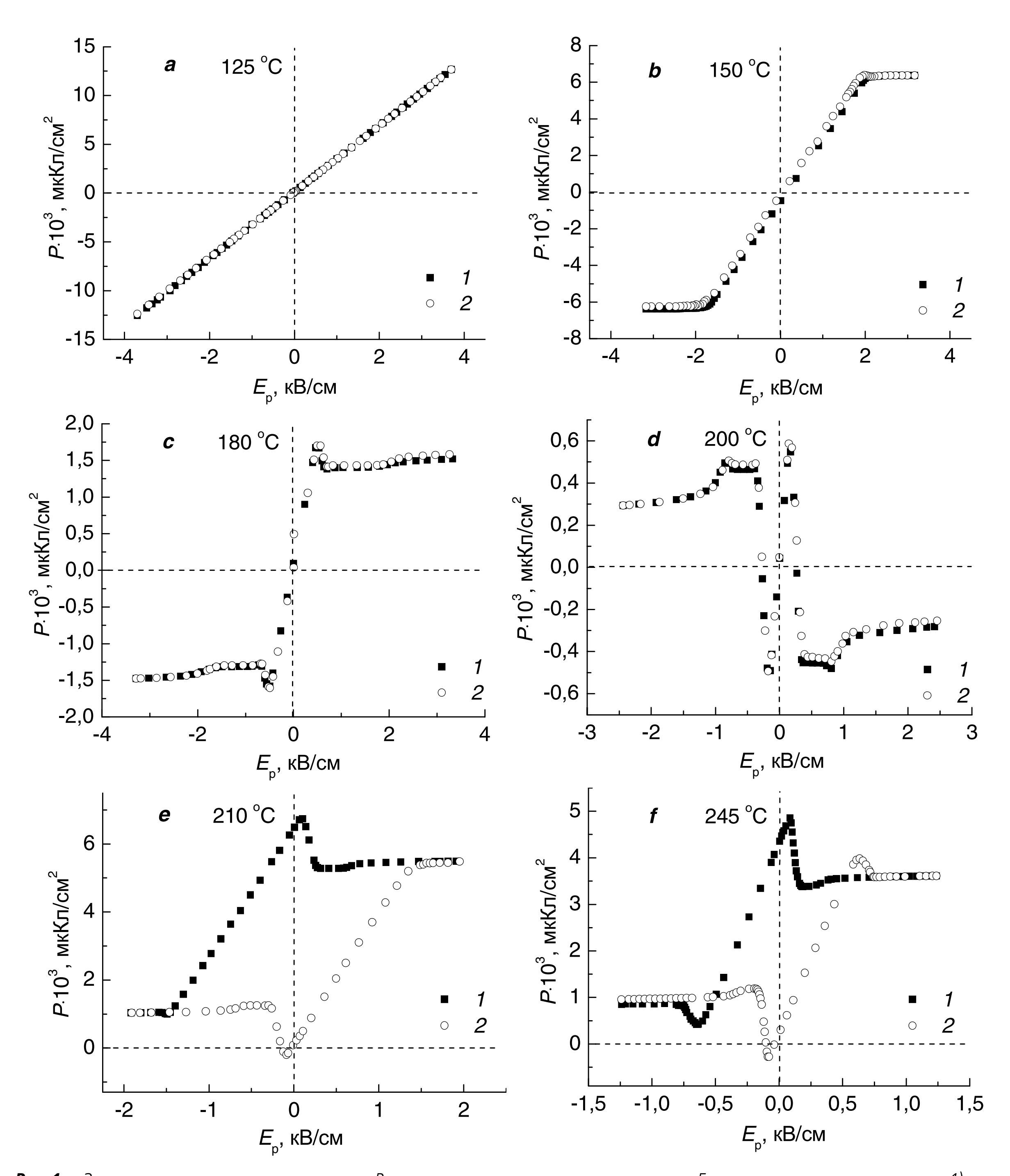


Рис. 1. *Зависимости величины поляризации P от напряженности электрического поля E_p при различных температурах: 1) прямой ход (от $-|E_{p\ max}|$ до $+|E_{p\ max}|$), 2) обратный ход (от $+|E_{p\ max}|$ до $-|E_{p\ max}|$)*

Оказалось, что при низких температурах феррит ведет себя как линейный диэлектрик вплоть до E_p=5 кВ/см (рис. 1, *a*). В температурном интервале 150...200 °С наблюдаются нелинейные зависимости $P(E_p)$ (рис. 1, *b–d*), однако гистерезис отсутствует. В интервале температур 210...245 °С (рис. 1, *e, f*) наблюдаются нелинейные зависимости со значительным гистерезисом.

Начальные участки кривых $P(E_p)$ при изменении E_p от 0 до $+|E_{max}|$ совпадают с соответствующим участком кривой обратного хода от $-|E_{max}|$ до $+|E_{max}|$. Кривые $P(E_p)$ с гистерезисом при T=210, 245 °С – униполярны, т.е. образец феррита становится частично поляризованным в одном из двух противоположных направлений в результате циклических измерений. При $|E_p|$>100 В/см на этих зависимостях

наблюдаются резкие изменения величины P от P_{max} до насыщения, обусловленные, вероятно, рассасыванием объемного заряда в приэлектродных областях ферритового образца.

При температурах более 245 °С также отмечался гистерезис, однако начальное значение поляризации на прямой ветви сильно отличалось от конечного на обратной ветви даже при многократном повторении циклов измерений.

При высоких температурах результаты первого цикла измерений отличались от воспроизводимых результатов второго и последующих циклов. Поэтому при этих температурах проводилось несколько циклов измерений и использовались данные третьего цикла. Измерение каждой точки проводили после выдержки в течение 1 мин.

Наличие диэлектрического гистерезиса при температурах выше 210 °С свидетельствует о наличии при этих температурах сегнетоэлектрической доменной структуры исследуемого феррита. При T=25...210 °С исследуемый феррит является, возможно, антисегнетоэлектриком.

Регистрация импульсов Баркгаузена

С целью уверенного подтверждения индуцированных электрическим полем сегнетоэлектрических свойств был проведен эксперимент по выявлению импульсов Баркгаузена ферритового образца, которые являются характерной особенностью многих сегнетоэлектрических материалов.

Импульсы Баркгаузена, возникающие в сегнетоэлектриках при переполяризации электрических доменов, регистрируются как всплески тока переполяризации в электрической цепи образца, и представляют собой первоначальное быстрое движение стенок доменов с последующей их остановкой на различного рода дефектах кристалла [15].

Для обнаружения таких импульсов проводили нагрев ферритового образца в постоянном электрическом поле. В цепь "+источник постоянного тока – образец – земля" включена первичная обмотка трансформатора. К одному из концов вторичной обмотки подключали электронный запоминающий осциллограф PCS500 "Velleman" (входной импеданс 1 МОм/30 пФ, максимальное входное напряжение 100 В), другой конец заземляли (рис. 2). Трансформатор специальной конструкции был изготовлен в НИИ ПП, г. Томск. Его максимальная частота пропускания 20 МГц позволяет без искажения передавать импульсы длительностью 0,2...0,3 мкс; коэффициент трансформации равен единице (рис. 3). Корпус трансформатора помещался в заземленный металлический экран для защиты от электромагнитных "наводок" извне.

Индуктивное сопротивление первичной обмотки трансформатора по постоянному току равно нулю. При возникновением импульсов тока в цепи образца, например по причине переполяризации или деполяризации в нем сегнетоэлектрических доменов, возникает ЭДС индукции, регистрируемая со вторичной обмотки осциллографом. При этом величина регистрируемых импульсов определяется как индуктивностью обмоток трансформатора, так и фронтом нарастания импульсов тока.

Использование в этой схеме вместо трансформатора активного сопротивления нагрузки, обычно применяемого при измерении малых токов, оказалось неприемлемо по следующим причинам.

Для регистрации импульсов тока переполяризации на фоне большой постоянной составляющей необходимо использовать в качестве сопротивления нагрузки резисторы больших номиналов, при этом для поддержания постоянной приложенной к образцу напряженности поля в десятки В/см (судя по результатам шестой "аномалии" диэлектрических характеристик) понадобиться напряжение источника тока в десятки кВ. Импульсы тока переполяризации обладают весьма малой амплитудой, что требует использования измерителей тока с большим входным сопротивлением (десятки МОм).

Применение в качестве нагрузочного сопротивления низкоомного резистора не позволит зарегистрировать с него достаточно короткие импульсы с небольшой амплитудой на фоне большой постоянной составляющей сквозного тока, определяемого сопротивлением образца феррита (при температуре 300 °С его омическое сопротивление составляет порядка 100 Ом, а при 20 °С – около 30 МОм).

В этой связи была выбрана трансформаторная измерительная схема, в которой, с одной стороны, сопротивление по постоянному току обмотки трансформатора мало, а с другой, индуктивное сопротивление коротким импульсам тока достаточно большое, чтобы зарегистрировать ЭДС индукции во вторичной обмотке.

Измерения проводили при медленном линейном нагреве образца (2 °/мин) в интервале температур 25...350 °С с различными уровнями постоянного поля смещения Ер в диапазоне 0...350 В/см, с последующим медленным охлаждением без поля (рис. 4). Также измерения проводили при медленном нагреве без поля, но после предварительной поляризации, созданной в результате медленного охлаждения в поле $E_р$=350 В/см, с целью получения дополнительных данных о деполяризации доменов при нагреве (рис. 5). Максимальные значения температуры измерений и $E_р$ были выбраны исходя из электрической прочности образца феррита.

В результате, при нагреве в электрическом поле наблюдались электрические импульсы при превышении амплитуды заданного на осциллографе порогового уровня 50 мВ (рис. 2).

При $E_р$=0...80 В/см наблюдались импульсы с амплитудой U_m, не превышающей 50 мВ во всем исследуемом температурном диапазоне, что определило пороговый уровень для измерения осциллографом импульсов с большей амплитудой.

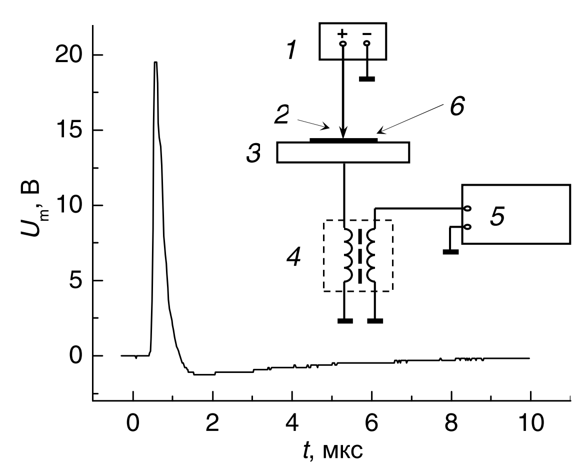


Рис. 2. *Типичная форма электрического импульса Баркгаузена (T=300 °C, E_p=125 В/см). Вставка: 1) источник питания постоянного тока; 2) верхний электрод; 3) нижний электрод; 4) трансформатор; 5) электронный запоминающий осциллограф; 6) измеряемый образец*

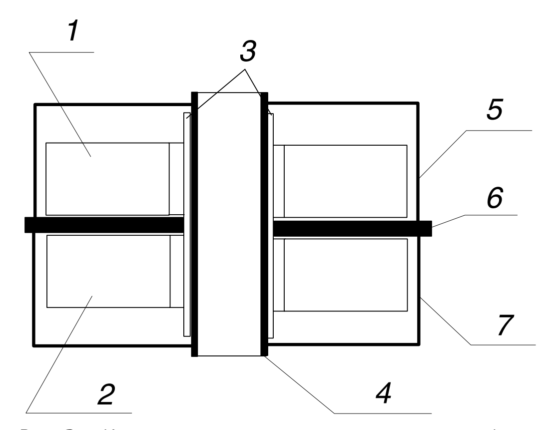


Рис. 3. *Конструкция широкополосного трансформатора: 1) верхнее ферритовое кольцо; 2) нижнее ферритовое кольцо; 3) фторопластовая пленка; 4) цилиндрический магнитопровод; 5) верхняя крышка; 6) металлический диск; 7) нижняя крышка*

При нагреве образцов в поле E_p= 80...350 В/см в интервале T=300...315 °С наблюдались импульсы с максимальной амплитудой U_m до 22 В. Причем с увеличением E_p возрастали и значения U_m. Последующие измерения при охлаждении без поля показали импульсы в интервале T=190...310 °С (рис. 4).

Здесь температура начала генерации импульсов тока переполяризации (300 °С) значительно выше характерной точки сегнетоэлектрического перехода в области T=190 °С вследствие того, что при медленном нагреве в поле происходит постепенное образование и рост сегнетоэлектрических доменов уже ориентированных по полю. А при переходе через температуру 300 °С начинаются процессы их разрушения, сопровождаемые импульсами Баркгаузена, с последующим переходом структуры феррита в парафазу. В таком случае T=300 °С можно считать электрической температурой Кюри.

Если затем проводить повторные измерения при нагреве в поле и охлаждении без поля на одном и том же образце, то температура начала генерации импульсов может смещаться в сторону меньших значений, либо импульсы могут вообще исчезнуть. Эти явления могут быть вызваны эффектом "старения", которое заключается в закреплении стенок доменов в тех местах, где их энергия имеет минимум, либо вследствие разбиения доменной структуры при каждом последующем измерении на более мелкую. Оба этих явления могут иметь место в сегнетоэлектрических материалах [9].

Для восстановления первоначальной доменной структуры достаточно медленно охладить образец в постоянном поле E_p=150...200 В/см в интервале T=350...240 °С. Если после этой процедуры снова проводить указанное выше измерение, то результаты повторятся.

Импульсы также можно наблюдать в интервале T=190...315 °С и при нагреве без поля (E_p=0 В/см), но после предварительной поляризации образца, созданной медленным охлаждением в поле E_p=350 В/см в интервале T=350...240 °С. Значения U_m при этом достигают 30 В (рис. 5).

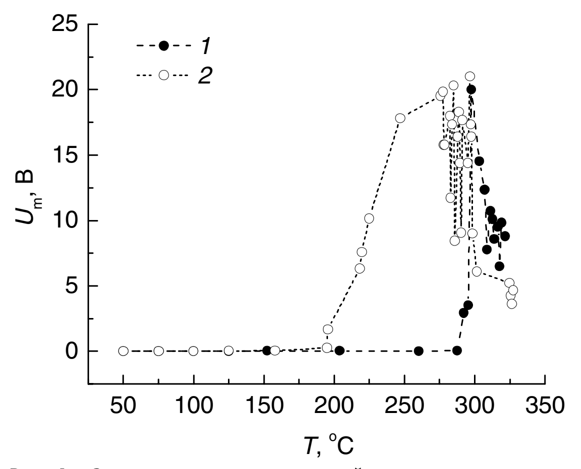


Рис. 4. *Зависимости максимальной амплитуды импульсов Баркгаузена U_m от температуры при: 1) нагреве образца в электрическом поле E_p=125 В/см; 2) охлаждении без поля*

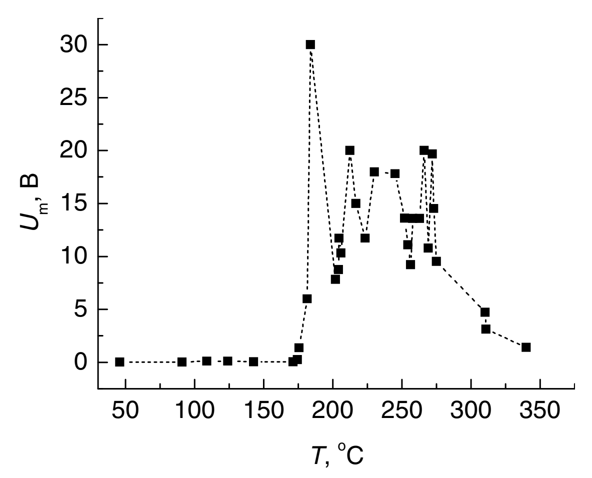


Рис. 5. *Зависимость U_m от температуры образца без приложения электрического поля*

В итоге, измерения без поля, после предварительной поляризации, созданной при нагреве или охлаждении в поле, обнаруживают импульсы Баркгаузена в интервале температур 190...310 °С (рис. 4 и 5). Происхождение этих импульсов вероятно связано с процессом деполяризации доменной структуры феррита, в результате того, что система стремится к минимуму свободной энергии и происходит разбиение крупных доменов на более мелкие [9].

Из экспериментальных данных следует, что исследуемая ферритовая керамика изотропна и не проявляет никаких полярных свойств, до тех пор, пока материал не будет подвергнут поляризации внешним электрическим полем. При таком воздействии происходит образование и рост сегнетоэлектрических доменов. Так, в полях E_p<80 В/см не происходит заметных процессов образования, переполяризации и роста доменов во всем исследованном интервале температур 25...350 °С. В полях бульшей напряженности при T=200...300 °С происходит формирование и рост сегнетоэлектрических доменов, с последующим их разрушением при переходе в парафазу через электрическую температуру Кюри 300 °С. Окрестность температуры T=200 °С может считаться областью перехода структуры феррита из антисегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние.

Сочетание ферримагнитных и сегнетоэлектрических (сегнетомагнитных) свойств исследуемой керамики может найти новое уникальное применение этого материала для преобразования электрической энергии в магнитную и наоборот, в различных электронных устройствах, таких как преобразователи, сенсоры, приводы.

Выводы

Таким образом, впервые обнаружено, что исследуемая поликристаллическая литий-титановая ферритовая керамика обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

В пользу сегнетоэлектрического характера поляризации свидетельствуют, обнаруженные в работе аномалии температурных и частотных зависимостей ε, гистерезис полевой зависимости величины поляризации (петли гистерезиса). Установлен эффект генерации электрических импульсов Баркгаузена.

Показано, что сегнетоэлектрическое состояние, индуцированное электрическим полем, существует в интервале температур 200...300 °С.

Установлено, что фазовый переход из антисегнетоэлектрического в индуцированное электрическим полем сегнетоэлектрическое состояние происходит в окрестности T=200 °С. При T=300 °С (электрическая температура Кюри) происходит постепенное разрушение доменной сегнетоэлектрической структуры феррита с переходом в парафазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuanr B.K., Singh P.K., Kishan P., Kumar N. Dielectric and magnetic properties of polycrystalline cobalt-substituted LiTi ferrites // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63. – № 8. – P. 3780–3782.
2. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. – М.: Металлургия, 1968. – 184 с.
3. Левин Б.Е, Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.
4. Данилькевич М.И. Диэлектрическая спектроскопия ферримагнитных шпинелей: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Минск: БГУ, 1991. – 35 с.
5. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Аграновская А.И. К вопросу о сосуществовании сегнетоэлектрического и ферримагнитного состояний // Известия АН СССР. Сер. Физическая. – 1961. – Т. 25. – № 11. – С. 1333–1337.
6. Сегнетомагнитные вещества: Сб. научных трудов под ред. Ю.Н. Веневцева. – М: Наука, 1990. – 384 с.
7. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 1. – С. 185–188.
8. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Диэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики // Известия вузов. Физика. – 2003. – № 7. – С. 48–53.
9. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
10. Макоед И.И., Данилькевич М.И. Диэлектрические спектры и механизмы диэлектрической поляризации поликристаллического $BiFeO_3$ // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – № 7. – С. 883–887.
11. Диэлектрические спектры и механизмы диэлектрической поляризации ионных кристаллов со структурой шпинели, граната и перовскита / Данилькевич М.И., Макоед И.И. / Брест. гос. ун-т. – Брест, 1998. – с. 17. – Библиогр.: 7 назв. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 30.09.98, № 2894–В98.
12. Белов К.П., Горяга А.М., Шереметьев В.Н. Об аномальном поведении диэлектрической проницаемости в системе $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ // Физика твердого тела. – 1986. – Т. 30. – Вып. 1. – С. 314–316.
13. Данилькевич М.И., Аль-Шарр Д. Осциллографические исследования диэлектрического гистерезиса соединений $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ // Вестник Белорус. ун-та. Сер. 1. – 1992. – № 3. – С. 71–73.
14. Сканави Г.И., Матвеева Е.Н. Новые диэлектрики с весьма высокой диэлектрической проницаемостью и малой проводимостью, не обладающие сегнетоэлектрическими свойствами // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 30. – Вып. 6. – С. 1047–1051.
15. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. – М.: Наука, 1968. – 464 с.